Über die chemische Konstitution der Sodalith- und Nephelingruppe

von

Silvia Hillebrand.

(Achte Mitteilung über die Darstellung der Kieselsäuren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Die zur Sodalith- und Nephelingruppe gehörigen Minerale spielen sowohl in einigen Tiefengesteinen als in manchen Erguß- und Ganggesteinen eine wichtige Rolle und in einzelnen dieser Felsarten bilden sie den charakterisierenden Gemengteil. In chemischer Beziehung sind alle durch einen verhältnismäßig hohen Natriumgehalt, die ersteren außerdem durch beigefügte Chloride und Sulfate ausgezeichnete Silikate. Es wurde schon oft der Versuch gemacht, den inneren Bau dieser ungewöhnlichen Verbindungen zu ergründen, ohne daß es zu einem Abschluß dieser Frage gekommen wäre. Gegenwärtig ist diese Aufgabe wesentlich erleichtert, indem für viele der dazugehörigen Minerale die empirische Zusammensetzung durch genaue Analysen erkannt ist und außerdem Resultate vieler synthetischer Arbeiten auch bessere Beobachtungen bezüglich der natürlichen Umwandlung und der künstlichen Zerlegung vorliegen. Deshalb erscheint es als eine lohnende Aufgabe, jenen Versuch zu wiederholen, um auf Grund neuerer Wahrnehmungen zu einem Einblick in das Wesen dieser wichtigen Mineralstoffe zu gelangen.

Sodalith.

Das Mineral gehört zu den wenig zahlreichen chlorhaltigen Silikaten und seine Zusammensetzung entspricht der Formel

$Si_3O_{12}Al_3Na_4Cl$. Das Verhältnis von Silicium und Chlor 3 Si : Cl erschien auf Grund von Analysen, die sich auf minder geeignetes Material bezogen, eine Zeitlang variabel, bis Brögger und Bäckström zeigten, daß alle neueren guten Bestimmungen die oben angeführten Verhältnisse ergeben, und eine von ihnen an reinem Sodalith ausgeführte Analyse diese Formel gleichfalls bestätigte.[1] Die Zusammensetzung wird gegenwärtig so gedeutet, daß das Chlor an Aluminium gebunden gedacht ist, wonach die Gruppe $AlClAl_2Na_4$ zwölf Valenzen darbietet und die Verbindung als Orthosilikat erscheint, also von drei Molekeln SiO_4H_4 abgeleitet wird. Diese Auffassung ist jedoch nicht die einzig mögliche, weil noch andere Gruppierungen denkbar sind, welche auf die Kieselsäuren $Si_3O_{11}H_{10}$ und $Si_3O_{10}H_8$ führen. Durch Abscheidung und Bestimmung der Kieselsäure des Sodaliths kann die Entscheidung getroffen werden, die für die ganze Sodalithgruppe maßgebend sein wird.

Zur Darstellung der Säure konnte kein besseres Material benützt werden als der blaue Sodalith vom Baikalsee, von dem schöne Spaltstücke aus der Sammlung des Mineralogisch-petrographischen Institutes der Untersuchung unterzogen wurden. Die Spaltbarkeit nach (110) war recht deutlich bis nahezu vollkommen, die Farbe lasurblau. Die sorgfältig ausgelesenen klaren Splitter erwiesen sich bei der mikroskopischen Prüfung als vollkommen rein, kaum war hie und da ein kleines trübes Pünktchen zu bemerken. Die Dichte wurde zu 2·305 bei 20° bestimmt. Bei der Auflösung durch verdünnte Salzsäure bildete sich eine klare Lösung und es hinterblieb auch nicht die kleinste Menge eines festen Rückstandes. Die Analyse des bei 100° getrockneten Pulvers lieferte die Zahlen unter I, welche mit jenen unter II, die aus der obigen Formel berechnet sind, verglichen werden. Unter III ist die Analyse von Brögger und Bäckström angeführt.

---

[1] Zeitschrift f. Kryst., *18* (1891), 223.

	I	II	III
SiO_2	37·43	37·25	36·74
Al_2O_3	31·70	31·57	31·96
Na_2O	25·99	25·53	25·95
Cl	7·01	7·30	7·31
CaO	—	—	0·11
SO_3	—	—	0·11
Glühverlust ..	—	—	0·17
	102·13	101·65	102·15
ab	1·58	1·65	1·61
	100·55	100	100·54

In dem von mir benützten Analysenmaterial konnte weder Eisen noch Calcium noch Schwefelsäure nachgewiesen werden. Ich glaube daher, daß durch die sorgfältige Auslese der Splitter eine größere Reinheit erzielt wird als durch die Anwendung der Thoulet'schen Lösung.

Der Farbstoff scheint von anderer Art zu sein als jener im Hauyn und im Lasurstein. Beim Erhitzen des Sodaliths verschwindet das Blau und die geglühten Stücke sind weiß mit einem Stich ins Gelbe. Hauyn und Lasurstein werden beim Erhitzen nicht entfärbt. Beim Auflösen des Sodaliths in verdünnter Salzsäure bemerkte ich zuweilen einen sehr schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff und eine undeutliche Bräunung des Bleipapiers, beides am wenigsten bei Anwendung des ausgesuchten reinsten Materials. Damit wäre die Gegenwart einer ungemein geringen Menge Ultramarin angedeutet, doch ist es fraglich, ob diese hinreicht, um die lasurblaue Färbung hervorzubringen. Die Entfärbung beim Erhitzen spräche noch nicht dagegen, weil das einschließende chlorhaltige Silikat in der Hitze möglicherweise die Zerstörung des Farbstoffes herbeiführt. Hier wie bei vielen diluten Färbungen ist es schwer, zu einer Erklärung zu gelangen.

Bei der Darstellung der Kieselsäure wurde das Pulver des reinen Materials mit Wasser angerührt und hierauf durch verdünnte Salzsäure zersetzt, die nur allmählich zugesetzt wurde, um jede erhebliche Temperaturerhöhung zu vermeiden. Es entstand nach einiger Zeit eine vollkommen klare Gallerte,

die nach dem Verrühren mit Wasser kleine Klümpchen bildete. Um die Auflöslichkeit der Gallerte in salzsäurehaltigem Wasser zu bestimmen, wurde nach einem Tage die über den Gallertklümpchen stehende Flüssigkeit vorsichtig abgegossen, so daß nichts von der Gallerte mitgenommen wurde. Das Zufügen von Wasser und Abgießen nach einem Tage wurde wiederholt, bis die abgegossene Flüssigkeit keine Spur von Chlor mehr erkennen ließ. Die Abgüsse wurden eingeengt, zur Trockene gebracht und im Rückstand das SiO_2 bestimmt. Auf solche Weise waren von dem Silicium des Minerals 5·75% in scheinbare Lösung gebracht. Bei einem zweiten Versuche wurde die über der Gallerte stehende Flüssigkeit durch ein solches Filter gegossen, welches beim Filtrieren der pulverigen Kieselerde benützt zu werden pflegt. Jetzt blieb, obwohl die Flüssigkeit vollkommen klar gewesen, eine merkliche Menge gallertiger Kieselsäure auf dem Filter und die abgelaufene Flüssigkeit enthielt nur 1·95% des in dem Mineral enthaltenen Siliciums. Daraus ist zu entnehmen, daß die über den Gallertklümpchen stehende klare Flüssigkeit eine nicht unerhebliche Menge fein verteilter Gallerte suspendiert enthält, und es ist sehr wahrscheinlich, daß auch die beim zweiten Versuch nach dem Abfiltrieren erhaltene Flüssigkeit noch sehr feine Teilchen von Kieselgallerte schwebend erhält.

Bei meinen früheren Untersuchungen, die sich auf höher zusammengesetzte Kieselsäuren bezogen, habe ich den klaren Abguß nach Zersetzung mit Salzsäure in gleicher Weise geprüft und Zahlen erhalten, die mit abnehmendem Molekulargewichte zunehmen:

bei der Darstellung der Heulanditsäure $Si_6O_{17}H_{10}$ unter 3%,
bei der Darstellung der Chrysotilsäure $Si_4O_{13}H_{10}$ zirka 3%,
bei der Darstellung der Serpentinsäure $Si_4O_{12}H_8$ über 3%.

Die Zahl 5·75%, die für Sodalith vom selben Beobachter bei gleichem Verfahren erhalten wurde, zeigt schon an, daß eine niedrig zusammengesetzte Säure vorliegt. Übrigens wurden jene drei Kieselsäuren als Pulver erhalten, während der Sodalith eine vollkommene Gallerte lieferte, was nur bei Orthosilikaten eintritt.

Durch längere Zeit fortgesetztes Auswaschen bei täglich einmaligem Dekantieren wurde die Gallerte vollkommen frei von Chlor erhalten. Es ist nicht überflüssig, dies zu wiederholen, weil aus früherer Zeit die Angabe gemacht wird, daß die Kieselgallerte nicht vollkommen rein dargestellt werden könne. Wenn die Kieselsäure, ob sie nun gallertig oder pulverig abgeschieden wurde, bloß auf dem Filter ausgewaschen wird, gelingt es allerdings nicht, selbe rein zu erhalten. Man muß ihr die nötige Zeit einräumen, um die darin enthaltenen löslichen Verbindungen an das umgebende Wasser abzutreten.

Die vollkommen gereinigte Kieselsäure ergab beim Verdunsten des Wassers, da zweimal täglich um $7^h\,30^m$ morgens und 6^h abends Wägungen vorgenommen wurden, die Gewichte in Milligrammen:

	a.	m.	a.	m.	a.	m.	a.	m.
	2423	2055	1832	1627	1539	1484	1462	1444
Diff.	368	223	205	88	55	22	18	

Der Knickpunkt liegt zwischen 1627 und 1539. Für die von Tschermak angegebene Formel:

$$G_K = g - \partial_1 \frac{\partial_2 - \gamma \partial_3}{\partial_1 - \partial_3}$$

sind hier einzusetzen: $g = 1627$, $\partial_1 = 205$, $\partial_2 = 88$, $\partial_3 = 55$. Da der Knickpunkt am Tage eintrat, ist $\gamma = 10 \cdot 5 : 13 \cdot 5 = 7 : 9$. Für das Gewicht beim Knickpunkt berechnet sich:

$$G_K = 1627 - 61 \cdot 8 = 1565 \cdot 2.$$

Der Glühverlust beim Gewichte 1444 wurde zu 473 bestimmt, wonach der Wassergehalt der Säure beim Knickpunkte:

$$W = \frac{473 + 1565 \cdot 2 - 1444}{1565 \cdot 2} = 37 \cdot 96\%.$$

Eine fernere Bestimmung ergab den Wassergehalt von $37 \cdot 24\%$.

Diese Zahlen entsprechen der Orthokieselsäure, für die sich $37 \cdot 40\%$ berechnen. Damit stimmt auch das Resultat der

Färbung überein. Wird die ziemlich trockene Säure mit einer Lösung von Methylenblau zusammengebracht und einen Tag lang der Einwirkung überlassen, so erscheint die Kieselsäure nach dem Waschen und Trocknen schwarzblau gefärbt, entsprechend dem Verhalten der Orthokieselsäure.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß der Sodalith als ein Orthosilikat zu betrachten ist, wie dies bisher ohne Beweis angenommen wurde.

Will man noch weiter gehen und dem inneren Bau der Molekel nachforschen, so hat man eine größere Zahl von Möglichkeiten vor sich, weil hier die Silicium- und Metallatome verschiedene Gruppierungen zulassen. Von diesen mag eine ausgewählt werden, die sich dazu eignet, die Beziehungen des Sodalithes zu den verwandten und abgeleiteten Silikaten übersichtlich darzustellen. Wird im folgenden anstatt —O— bloß ein Strich — gesetzt, so wäre diese Anordnung

$$Na_2 = Si \begin{matrix} \diagup Al = Si - Na \diagdown \\ \\ \diagdown Al = Si - Na \diagup \end{matrix} AlCl$$

Der Ersatz von Cl durch andere einwertige Gruppen leitet zu den nächsten Verwandten: Hauyn und Nosean. Auch die zuweilen beobachtete Umwandlung des Sodaliths in Natrolith läßt sich sehr gut darstellen.

$$Na_2 = Si \begin{matrix} \diagup Al = Si - Na \diagdown \\ \\ \diagdown Al = Si - Na \diagup \end{matrix} AlCl \qquad Na_2 = Si \begin{matrix} \diagup Al = Si = H_2 \\ \\ \diagdown Al = Si = H_2 \end{matrix}$$

Es ist aber auffallend, daß nicht nur in der Formel des Sodaliths, sondern auch in der Formel gar vieler aluminiumhaltiger Silikate drei Siliciumatome vorkommen. Die vorstehend angenommene Gruppierung liefert dafür keine Erklärung. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß in einem solchen Falle die Bindung der Siliciumatome durch die Trivalenz des Aluminiums herbeigeführt wird, eine Hypothese, von der Clarke wiederholt Gebrauch machte, jedoch ohne die Annahme einer bestimmten Kieselsäure auf etwas Tatsächliches stützen zu

können. Wird im Sodalith diese Art der Bindung angenommen, so ergibt sich eine Gruppierung, die nicht mehr in einer Ebene dargestellt werden kann, sondern die dritte Dimension beansprucht. Zugleich soll angedeutet werden, daß ein Drittel des Aluminiums aus dem ursprünglichen Mineral leicht ausgeschieden wird. Diesen Abbau der Verbindung hat Thugutt[1] durch sorgfältige Versuche nachgewiesen. Demnach muß ein Aluminiumatom in etwas anderer Weise gebunden sein als die beiden übrigen.

In dem folgenden Bilde I ist jedes dieser beiden Aluminiumatome an jedes der drei Siliciumatome gebunden und dieses Schema veranschaulicht wohl am besten die Konstitution; doch will ich, der einfacheren Schreibweise wegen, mich weiterhin der Formel II für den Sodalith bedienen. Davon abgeleitet ist das Schema IV für den daraus entstandenen Natrolith, unter der Annahme, daß bei der Umwandlung keine vollständige Umlagerung eintritt.

I

$$\begin{array}{ll} Al & Si \langle Na, Na \\ & Si = AlCl \\ Al & Si \langle Na, Na \end{array}$$

II

$$Al_2 \begin{cases} = Si = Na_2 \\ = Si = AlCl \\ = Si = Na_2 \end{cases}$$

III

$$Al_2 \begin{cases} = Si = Na_2 \\ = Si = Al \\ = Si - Na \end{cases} . ClNa$$

IV

$$Al_2 \begin{cases} = Si = Na_2 \\ = Si = H_2 \\ = Si = H_2 \end{cases}$$

In früherer Zeit wurde der Sodalith als eine Molekularverbindung $Si_3O_{12}Al_3Na_3 + NaCl$ aufgefaßt. Später hielt man diese Ansicht für unrichtig und glaubte, nur eine einheitliche Verbindung annehmen zu dürfen, wodurch die oben benutzte Deutung entstand, das Chlor mit dem Aluminium verbunden zu denken. Gegenwärtig, da nach den Vorgehen A. Werner's die Annahme von Molekularverbindungen wiederum als

[1] Jahrb. f. Min., Beilageb. 9 (1894—1895), p. 554.

berechtigt hingestellt wird, dürfte es dazu kommen, daß die alte Ansicht in ihre Rechte tritt. Bei manchen Verbindungen, wie jene von Traubenzucker mit NaCl oder mit NaBr, bleibt wohl keine andere Annahme übrig und die Vereinigung von Traubenzucker und Bromnatrium $C_6H_{12}O_6 . NaBr$ ist analog dem Sodalith. Wird dieser als Molekularverbindung aufgefaßt, so ist das Schema III das richtige. Die Gruppe NaCl wäre hier durch Nebenvalenzen dem Silikat angefügt. Die Umwandlung in Natrolith unter Abscheidung von Chlornatrium und Natriumaluminat erklärt sich ebensogut wie nach Schema II. Es könnte zweifelhaft erscheinen, welcher von den beiden Ansichten der Vorzug gebührt, jedoch sprechen sowohl die Resultate der Synthese bezüglich der Sodalithgruppe als der Vergleich mit Nephelin für die letztere Ansicht, weil dort die Betrachtung der Zusammensetzung auf Molekularverbindungen führt, in welchen wiederum das Silikat $Si_3O_{12}Al_3Na_3$ das herrschende ist.

Bei synthetischen Versuchen erhielten O. Mügge, Ch. und G. Friedel ein tesseral krystallisiertes Produkt von der normalen Zusammensetzung. Die von Morozewicz ausgeführten Versuche[1] lieferten Produkte, zum Teil von normaler, in zwei Fällen jedoch von einer solchen Zusammensetzung, die sich durch die Formel $4\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 . 3\,NaCl$ ausdrücken läßt. Wenn sich dies bestätigt, so wäre damit angezeigt, daß zwei tesserale dem Sodalith entsprechende Verbindungen möglich sind, deren Bestand nur im Sinne von Molekularverbindungen aufgefaßt werden kann.

Nosean, Hauyn, Lasurstein.

Durch die von Brögger und Bäckström angestellten vergleichenden Untersuchungen ist die Isomorphie, das Statthaben von Mischungen und die Analogie der chemischen Zusammensetzung oben genannter Silikate und des Sodaliths vollkommen ins klare gesetzt worden. Demnach ist es wahrscheinlich, daß alle von der Orthokieselsäure sich ableiten.

Ich konnte von jenen keine so großen Mengen auftreiben, um die bei der Zersetzung entstehenden Kieselsäuren zu

---

[1] Tschermak's Min. u. petr. Mitteilungen, *18* (1899), 145.

bestimmen und mußte mich auf eine qualitative Probe beschränken. Durch die Güte des Herrn Direktors Professor Berwerth erhielt ich kleine Mengen des Noseans vom Laacher See und des Hauyns von Ariccia. Aus einem Lasurstein der Bucharei konnte ich winzige schwarzblaue Körnchen, die homogen erschienen, herausschlagen. Bei der Zersetzung dieser drei Silikate bildete sich jedesmal eine vollkommene Gallerte, die nach dem Trocknen durch Methylenblau eine schwarzblaue Färbung erhielt. Bei der vollständigen Analogie der Zusammensetzung dürfte dies hinreichen, um die Ansicht zu stützen, daß hier Orthosilikate vorliegen.

Die Analysen ergeben eine Zusammensetzung, welche isomorphen Mischungen aller hierher gehörigen Verbindungen entsprechen. Im Nosean überwiegt das Silikat $Si_3O_{12}Al_3Na_5SO_4$, im Hauyn das Silikat $Si_3O_{12}Na_3CaSO_4$. Wird angenommen, daß in beiden Fällen SO_4 zum Teil an Aluminium gebunden sei, im übrigen dieselbe Gruppierung wie im Sodalith statthabe, so ergeben sich die Bilder:

$$Al_2 \begin{matrix} \nearrow Si = Na_2 \\ = Si = Al-SO_2-Na \\ \searrow Si = Na_2 \end{matrix} \qquad Al_2 \begin{matrix} \nearrow Si = Ca \\ = Si = Al-SO_2-Na \\ \searrow Si = Na_2 \end{matrix}$$

Nach der Ansicht, welche Molekularverbindungen annimmt, würde das vorher aufgestellte Schema III gelten, wenn statt NaCl die Verbindungen Na_2SO_4 oder $CaSO_4$ eingesetzt werden. Für die schwarzblaue Verbindung im Lasurstein wurde von Brögger und Bäckström eine Verbindung $Si_3O_{12}Al_3Na_5S_3$ angenommen, die sich vom Sodalith in der Weise ableitet, daß statt Cl die Gruppe S_3Na eingesetzt wird. Als Molekularverbindung betrachtet, wäre dies $Si_3O_{12}Al_3Na_3 . Na_2S_3$.

Von den eben genannten Forschern, ferner von Groth[1] wurde eine Ähnlichkeit der Konstitution der Sodalithgruppe mit jener der Granate vermutet und der letztere geradezu als ein Orthosilikat bezeichnet. Wäre dies richtig, so müßte der Granat dasselbe Verhalten zeigen wie die anderen Orthosilikate. Bei der Zersetzung mit Salzsäure müßte eine vollkommene

[1] Tabellarische Übersicht d. Min. 1898, p. 108.

Gallerte entstehen, die nach dem Trocknen sich schwarzblau färben läßt und der beim Knickpunkt einen Wassergehalt von zirka 37 % zukäme. Wie Tschermak zeigte,[1] verhält sich der Granat jedoch ganz anders, indem derselbe eine pulverige Säure liefert, deren Wassergehalt beim Knickpunkte nahe an 17 % beträgt, woraus zu schließen ist, daß eine Säure $Si_3O_8H_4$ gebildet wurde. Tschermak bezeichnet den Granat als ein Aluminatsilikat mit der Gruppierung

$$\begin{matrix} \overline{Al} - Ca \\ \underline{Al} - Ca \end{matrix} \Big\rangle Si \Big\langle \begin{matrix} \overline{Si} \\ \underline{Si} \end{matrix} \Big\rangle Ca$$

Die synthetischen Versuche haben bisher nicht zu dem Resultate geführt, Nosean und Hauyn von der durch Brögger und Bäckström an den natürlichen Vorkommen ermittelten Zusammensetzung darzustellen. Morozewicz, der in der genannten Abhandlung die früheren Versuche ausführlich bespricht, erhielt bei seinen Schmelzversuchen ein krystallinisches Produkt von der Zusammensetzung $2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 + Na_2SO_4$, was doppelt so viel Silikat bedeutet, als die oben angeführte Formel erfordert. Auch einer der Versuche Lemberg's und jener, den Ch. und G. Friedel anstellten, ergab ein solches Verhältnis. Demnach wären, obwohl dies Morozewicz nicht besonders anführt, zwei Arten von Nosean möglich. Derjenige von der früher betrachteten Zusammensetzung wäre vergleichsweise durch $2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 + 2\,Na_2SO_4$, der künstlich dargestellte durch $2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 + Na_2SO_4$ angegeben. Auch hier wäre eine Erklärung nur durch die Annahme von Molekularverbindungen möglich.

Ein ferneres interessantes Resultat jener Schmelzversuche war die Darstellung eines tesseralen Silikates, für welches Morozewicz, nach Abzug des vorher genannten Noseans, die Formel $Si_3O_{12}Al_2Na_6$ berechnete. Er bezeichnete dasselbe als Lagoriolith oder Natrongranat, wodurch eine Analogie aufgestellt wird, die nach meiner Ansicht gegenwärtig nicht anzunehmen wäre, weil jener Zusammensetzung eine andere

[1] Sitzungsberichte d. Wiener Akad., *115* (1906), 234.

chemische Struktur als die des Granats entspricht. Ein Blick auf die vorher angeführte Formel von Tschermak wird dies bestätigen. Bezüglich dieser Entdeckung muß wohl abgewartet werden, bis es gelingt, die Krystalle rein darzustellen und die daraus erhaltene Kieselsäure zu bestimmen.

Nephelin.

Wie bekannt, führen die Ergebnisse der Analysen, unter Voraussetzung, daß statt des gefundenen Kaliums und Calciums äquivalente Mengen von Natrium eingesetzt werden, auf ein Verhältnis, das sich der Formel SiO_4AlNa nähert, welche von den Brüdern Gmelin und von Bromeis vorgeschlagen wurde. Der stets beobachtete Überschuß von Silicium gegenüber dem Aluminium veranlaßte Scheerer, welcher eine größere Anzahl genauerer Bestimmungen ausführte, unter Berücksichtigung des Kaliumgehaltes für das Verhältnis Si : Al bestimmte Zahlen aufzustellen. Ebenso versuchte Rammelsberg eine empirische Formel zu konstruieren. Später gab Thugutt eine solche an, die wiederum andere Verhältnisse annimmt:

$Si_8O_{30}Al_7Na_6K$ Rammelsberg,
$Si_9O_{34}Al_8Na_6K_2$ Scheerer, Rauff,
$Si_{11}O_{42}Al_{10}Na_8K_2$ Thugutt.

Bloß die letzte Formel stand im Einklang mit einigen Beobachtungen, ergab jedoch keine Übereinstimmung mit der Mehrzahl der Analysen. Der Versuch, die für Nephelin erhaltenen Zahlen durch eine einzige Formel auszudrücken, konnte nicht als gelungen betrachtet werden.

Im Jahre 1907 veröffentlichte Morozewicz eine Abhandlung,[1] die einen großen Fortschritt bedeutet. In dieser vorzüglichen Arbeit, welche ungemein sorgfältige Analysen und eine Diskussion sämtlicher früherer Beobachtungen enthält, entwickelte er die Ansicht von der Existenz mehrerer Verbindungen in diesem Mineral. Er gab mehrere empirische Formeln an, welche eine Reihe darstellen:

[1] Anzeiger der Akad. d. Wiss. Krakau 1907, p. 958.

$$Si_{11}O_{42}Al_{10}Na_8K_2 = Si_3O_{10}Al_2K_2 . 4 \quad Si_2O_8Al_2Na_2$$
$$Si_{12}O_{46}Al_{11}Na_9K_2 = Si_3O_{10}Al_2K_2 . 4^1/_2 \ Si_2O_8Al_2Na_2$$
$$Si_{13}O_{50}Al_{12}Na_{10}K_2 = Si_3O_{10}Al_2K_2 . 5 \quad Si_2O_8Al_2Na_2$$
$$Si_{14}O_{54}Al_{13}Na_{11}K_2 = Si_3O_{10}Al_2K_2 . 5^1/_2 \ Si_2O_8Al_2Na_2$$
$$Si_{23}O_{90}Al_{22}Na_{18}K_4 = Si_5O_{18}Al_4K_4 . 9 \quad Si_2O_8Al_2Na_2$$

Damit waren drei und nach Zurechnung der nicht besonders hervorgehobenen Calciumverbindungen vier verschiedene Silikate als Grundsubstanzen angenommen. Die Analysen stimmen mit den hier aufgestellten Forderungen annähernd überein, wenngleich sich noch Abweichungen zeigen, die auf das Vorhandensein eines ferneren Silikates hinweisen. Die angenommene Reihe endigt außerdem in einem Gliede, das den übrigen nicht vollkommen entspricht. Beides rührt daher, daß das Kalium bloß einer einzigen Verbindung zugeschrieben wird. Bezüglich dessen ergibt eine genauere Prüfung folgendes: Werden die gefundenen Verhältnisse bezüglich Silicium, Aluminium, Kalium durch m Si : n Al : p K bezeichnet, so sollte in jedem Nephelin mit Ausnahme der letzten Reihe $2(m-n) = p$ sein und in dem letzten Falle $4(m-n) = p$. Für die Analysen, welche zur Aufstellung jener Formeln führten, berechnen sich folgende Werte:

Mariupol 3.	$2(m-n)$	= 1·36	gefunden	1·29
» 1.	»	= 1·40	»	1·20
Dunganton	»	= 1·14	»	1·14
Vesuv 2.	»	= 1·02	»	0·92
Mias	$4(m-n)$	= 1·64	»	1·24

Die Rechnung stimmt also mehrmals nicht gut mit der Beobachtung überein, daher eine Annahme, welche den Kaliumgehalt nicht bloß von der Differenz $(m-n)$ abhängig macht, mehr Aussicht auf Geltung hat.

Die Glieder der angeführten Reihe können als Molekularverbindungen von je zwei verschiedenen Silikaten aufgefaßt werden und dies erinnert an die Sodalithgruppe, deren Glieder auch als Molekularverbindungen, jedoch eines Silikates mit einem davon ganz verschiedenen Salze betrachtet werden können. Die angegebenen Stufen zeigen bloß geringe Unter-

schiede der Zusammensetzung an, daher an einen kontinuierlichen Übergang zwischen denselben zu denken sein dürfte. Dies führte zu der Annahme einer Mischungsreihe und überhaupt zu dem Begriff einer isomorphen Mischung mehrerer Verbindungen im Nephelin.

Damit ist die Aufgabe angedeutet, durch Vergleichen der Analysen jene Konstanten aufzufinden, die sich in wechselnden Verhältnissen in der gleichen Krystallform vereinigen. Die Lösung dieser Frage ist aber keine leichte, denn es sind hier mehrere verschiedene einfache Verbindungen oder Grundsubstanzen als möglich in Betracht zu ziehen und nach vielen Versuchen die geeigneten auszuwählen. Ich habe mich bemüht, alle irgend wahrscheinlichen Annahmen zu prüfen, indem ich jede derselben durchrechnete und mit den Resultaten aller vertrauenswürdigen Analysen verglich. Schließlich stellte sich heraus, daß eine Hypothese allen übrigen vorzuziehen ist, weil sie die beste Übereinstimmung mit den Beobachtungen ergibt. Die auf solche Weise berechneten Grundverbindungen sollen hier aufgezählt werden.

Als herrschende Verbindung wurde von Morozewicz das Silikat $Si_2O_8Al_2Na_2$ angenommen, doch sprechen mehrere Gründe dafür, daß im Nephelin dasselbe Silikat dominiere wie in der Sodalithgruppe. Thugutt[1] beobachtete bei der Behandlung von Nephelin und Eläolith mit Kaliumcarbonatlösung die Abspaltung von ungefähr einem Drittel des Aluminiumgehaltes, was die Formel mit Al_3 wahrscheinlich macht. Bei der Umwandlung des Eläoliths entsteht gewöhnlich Natrolith, wie dies auch beim Sodalith beobachtet wird.

Da überdies der Nephelin in der Natur unter denselben Umständen gebildet wird wie der Sodalith, so darf mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß hier wie dort ebendieselbe Silikatgruppe $Si_3O_{12}Al_3Na_3$ als wesentliche Grundsubstanz auftrete.

Analog dieser ist die Kaliumverbindung $Si_3O_{12}Al_3K_3$, welche hauptsächlich den Kaliophilit (Phakellit) bildet. Derselbe wurde gleichwie der Nephelin von Mierisch in den Somma-

[1] Jahrb. f. Min., Beilageb. 9 (1894—1895), p. 554.

blöcken und von Scacchi in einem augithaltigem Gemenge beobachtet, wo er zuweilen undeutliche sechsseitige Säulchen bildet. Die Analyse von Mierisch beansprucht zwar nicht den höchsten Grad von Genauigkeit, sie genügt aber, um zu zeigen, daß obiges Silikat mit einer geringen Menge des entsprechenden Na- und Ca-Silikates gemischt erscheint. Wenn der Annahme dieser Verbindung entgegengehalten würde, daß man die analogen Kalium- und Natriumverbindungen nicht ohneweiters als isomorph betrachten dürfe, so wäre zu bemerken, daß hier keine unbegrenzte Mischbarkeit angenommen wird, sondern, wie in so vielen Natriumsilikaten, die entsprechende Kaliumverbindung nur untergeordnet sich beifügt.

Die Calciumverbindung erscheint immer nur in geringen Mengen. Sie kann von der Natriumverbindung abgebildet werden und es ergibt sich für dieselbe mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel $Si_3O_{12}Al_3CaNa$. Ein Mineral von dieser Zusammensetzung ist zwar isoliert nicht bekannt, muß aber schon in einem calciumhaltigen Sodalith als existierend angenommen werden. Auch kann die Verbindung mit dem Anorthit in Beziehung gebracht werden, der gleichfalls unter den Mineralen der Sommablöcke vorkommt:

$$Si_3O_{12}Al_3CaNa = Si_2O_8Al_2Ca + SiO_4AlNa.$$

Das letzte Glied entspricht der im Nephelin herrschenden Verbindung. Man könnte demnach, wenn es sich bloß um die Berechnung der Analyse handelt, das Anorthitsilikat als beigemischt betrachten. Da aber hier die miteinander isomorphen Grundsubstanzen ermittelt werden sollen und den isomorphen Verbindungen die gleiche Molekulargröße zuzuschreiben ist, so kann als Calciumverbindung nur die erste oben bezeichnete angenommen werden.

Der Überschuß von Si gegenüber Al, den die Analysen des Nephelins ergeben, läßt sich nur durch die Gegenwart eines Silikates erklären, das siliciumreicher ist als die hauptsächliche Verbindung. Morozewicz hat das Silikat $Si_3O_{10}Al_2K_2$ angenommen, doch ist diese Verbindung bisher nicht bekannt. Unter den Silikaten von gleicher Bildung mit dem Nephelin ist

jenes, dessen Wahl am nächsten liegt, das Leucitsilikat $Si_4O_{12}Al_2K_2$, das schon von Rammelsberg, Doelter u. a. im Nephelin vermutet wurde. Der Leucit krystallisiert je nach der Temperatur tesseral oder vielleicht rhombisch. Obgleich man sich die Annahme gestatten dürfte, daß dieselbe Verbindung auch in eine hexagonale Form eintreten könne, so scheint dieselbe überflüssig, erstens, weil das im Nephelin beigemischte Silikat noch eine andere chemische Konstitution besitzen kann als das Leucitsilikat, zweitens, weil, wie die Folge zeigen wird, jenes nicht für sich, sondern in einer Molekularverbindung und in bezug auf das Ganze nur untergeordnet auftritt.

Nach diesen Annahmen wären vier Silikate, die in wechselndem Verhältnis gemischt sind, vorhanden.

$$x \times Si_3O_{12}Al_3Na_3$$
$$y \times Si_3O_{12}Al_3K_3$$
$$z \times Si_3O_{12}Al_3CaNa$$
$$v \times Si_4O_{12}Al_2K_2.$$

Die folgende Berechnung läßt erkennen, ob diese Annahmen den Beobachtungen entsprechen. Nicht alle Analysen genügen den hier gestellten Ansprüchen. Morozewicz hat bereits jene, die weniger vertrauenswürdig oder fehlerhaft sind, ausgeschieden, wobei sich zeigte, daß von den älteren Bestimmungen jene von Scheerer ausgeführten, von den neueren wohl die Mehrzahl brauchbar sind. Nur jene, welche ziemlich nahe der Forderung entsprechen, daß das Äquivalent von einem Drittel des Aluminiums jenem der übrigen Metalle zusammengenommen gleich ist, können für die Berechnung verwendet werden. Auch bei diesen deuten die gefundenen Mengen von Eisen, die Spuren von Mg, Cl, SO_3 auf fremde Beimengungen hin und schon vor längerer Zeit hat Zirkel in Eläolithen geringe Mengen von Sodalith und in dem grünen von Fredriksvärn Einschlüsse von Amphibol angegeben, die aber später von Brögger als Chlorit erkannt wurden. Der Betrag der Beimengung ist jedoch hier so gering, daß eine von diesem Mineral existierende Analyse von Scheerer trotzdem für die Berechnung brauchbar bleibt. Analysen, die größere

Mengen von Eisen angeben, wurden aber weggelassen. In allen hierher gehörigen Mineralen wurden geringe Quantitäten von Wasser gefunden, sehr wenig in dem vulkanischen Nephelin, mehr im Eläolith. Der ursprüngliche Zustand des Minerals ist, nach allen Vergleichen zu schließen, der wasserfreie. Im Eläolith könnte ein Teil des gefundenen Wassers chemisch gebunden sein, wie im Cancrinit, jedoch läßt sich die Menge desselben nicht angeben. Demnach wurde bei der Berechnung auf das Wasser keine Rücksicht genommen. Analysen mit großem Wassergehalt wurden ausgeschieden. Schließlich bleibt noch eine Anzahl derselben übrig, welche genügt, um das Statthaben der oben angeführten Gesetze prüfen zu können.

	x	y	z	v
Nephelin in freien Krystallen:				
1. Vesuv 1, Morozewicz	1·51	0·29	0·32	0·17
2. Vesuv 2, Morozewicz	1·53	0·13	0·40	0·25
3. Vesuv, Mittel von drei Analysen, Scheerer..........	1·54	0·10	0·33	0·35
4. Vesuv, Mittel von fünf Analysen, Rauff	1·54	0·08	0·30	0·39
Nephelin im Gestein:				
5. Katzenbuckel, Scheerer.....	1·62	0·13	0·15	0·39
Eläolith:				
6. Mariupol, Mittel von 1 und 2, Morozewicz	1·70	0·17	0·08	0·345
7. Mariupol 3, Morozewicz ...	1·70	0·20	0·05	0·34
8. Mias, Morozewicz	1·75	0·283	0·06	0·20
9. Mias, Scheerer............	1·70	0·17	0·07	0·37
10. Kangerdluarsuk, Krystall, Lorenzen	1·61	0·10	0·13	0·42
11. Loven, Morozewicz	1·68	0·11	0·09	0·43
12. Fredriksvärn, grün, Scheerer	1·80	0·05	0·06	0·53
12*a*. Fredriksvärn nach Abzug von Chlorit	1·67	0·04	0·06	0·54

	x	y	z	v
13. Dunganton, Harrington	1·80	0·18	0·03	0·30
14. Salem, Balch	1·69	0·03	0·11	0·47

Die Berechnung der Analysen auf Grund vorstehender Verhältnisse liefert die folgenden Zahlen:

	Si	Al	Ca	K	Na	
1. Vesuv 1	7·04	6·70	0·32	1·21	4·85	ber.
	7·04	*6·68*	*0·33*	*1·23*	*4·87*	beob.
2. Vesuv 2	7·18	6·68	0·40	0·89	4·99	ber.
	7·18	*6·67*	*0·45*	*0·92*	*5·04*	beob.
3. Vesuv	7·31	6·61	0·33	1·00	4·95	ber.
	7·30	*6·61*	*0·33*	*1·00*	*4·97*	beob.
4. Vesuv	7·32	6·54	0·30	1·02	4·92	ber.
	7·29	*6·51*	*0·33*	*1·01*	*5·15*	beob.
5. Katzenbuckel ...	7·26	6·48	0·15	1·17	5·01	ber.
	7·24	*6·46*	*0·15*	*1·19*	*5·10*	beob.
6. Mariupol 1, 2....	7·23	6·54	0·08	1·20	5·18	ber.
	7·22	*6·53*	*0·08*	*1·19*	*5·16*	beob.
7. Mariupol 3	7·21	6·53	0·05	1·28	5·15	ber.
	7·21	*6·53*	*0·05*	*1·29*	*5·15*	beob.
8. Mias	7·08	6·68	0·06	1·25	5·31	ber.
	7·08	*6·67*	*0·06*	*1·24*	*5·30*	beob.
9. Mias...........	7·30	6·56	0·07	1·25	5·17	ber.
	7·32	*6·58*	*0·07*	*1·22*	*5·11*	beob.
10. Kangerdluarsuk .	7·23	6·39	0·13	1·14	5·00	ber.
	7·18	*6·33*	*0·13*	*1·19*	*5·32*	beob.
11. Loven	7·36	6·50	0·09	1·19	5·13	ber.
	7·37	*6·53*	*0·08*	*1·17*	*5·05*	beob.
12. Fredriksvärn	7·49	6·43	0·06	1·21	5·10	ber.
	7·49	*6·46*	*0·06*	*1·20*	*5·06*	beob.
12 *a*. Fredriksvärn ohne Chlorit	7·47	6·39	0·06	1·22	5·07	ber.
	7·47	*6·39*	*0·06*	*1·20*	*5·06*	beob.
13. Dunganton	7·23	6·63	0·03	1·14	5·43	ber.
	7·20	*6·64*	*0·03*	*1·14*	*5·46*	beob.
14. Salem	7·38	6·44	0·11	1·03	5·18	ber.
	7·34	*6·40*	*0·11*	*1·08*	*5·47*	beob.

In dem Eläolith von Dunganton ist bloß ein Minimum der Calciumverbindung, in jenem von Salem ein Minimum der zweiten (kaliumhaltigen) Verbindung vorhanden. Mithin sind diese beiden für die Nephelinmischung als nicht wesentlich zu betrachten.

Die vollkommene Übereinstimmung der theoretischen Zahlen mit den Resultaten der einwandfreien, sorgfältig ausgeführten Analysen spricht für die Richtigkeit der Annahme, daß der unveränderte Nephelin und Eläolith aus den genannten vier Verbindungen besteht. Die zuerst angeführte, welche auch die Grundlage des Sodaliths bildet, ist hier immer weit überwiegend und die Zahlen für x sind immer um vieles höher als die Summe $y+z+v$. Das Verhältnis beider Werte soll später noch einer Besprechung unterzogen werden.

Über die Konstitution der Verbindungen läßt sich eine begründete Vermutung aufstellen, wenn es gelingt, die Kieselsäuren zu bestimmen, von denen der Nephelin abzuleiten ist. Von dem vesuvischen Vorkommen, das freie Krystalle bildet, eine geeignete Quantität (mindestens 5 *g*) zu gewinnen, war mir nicht möglich, hingegen hatte Herr Prof. Morozewicz die große Güte, mir von dem reinen Eläolith von Mias, ferner von Mariupol 2 je eine ausreichende Menge zu überlassen, wofür ich ihm den besten Dank ausspreche. So war ich in der Lage ein Material zu benützen, das schon sorgfältig analysiert war, und ich war der Mühe enthoben, die Zusammensetzung zu bestimmen. Für den Eläolith von Mias fand Morozewicz folgende Zahlen, denen ich die aus den vorher angeführten Verhältnissen berechneten beifüge:

		Gefunden	Berechnet
SiO_2	=	42·71	42·85
TiO_2	=	0·04	—
Al_2O_3	=	33·83	33·95
Fe_2O_3	=	0·40	0·40
CaO	=	0·32	0·34
K_2O	=	5·86	5·90
Na_2O	=	16·46	16·50
H_2O	=	0·18	—
Einschl.	=	0·06	0·06
		99·86	100

Die erhaltene Kieselsäure war eine vollkommene Gallerte und es zeigten sich nur sehr geringe Mengen von zarten Flocken, was auf die Gegenwart einer pulverigen Kieselsäure hinwies. Nach dem Trocknen nahm das mit Methylenblau behandelte Produkt eine schwarzblaue Farbe an. Der eine Versuch lieferte bei täglich einmaliger Wägung folgende Entwässerungskurve:

5371 3786 2450 1499 1256 1223 1208

1585 1356 951 243 33 15

Nach der von Tschermak angegebenen Formel

$$G_K = g - \partial_1 \frac{\partial_2 - \partial_3}{\partial_1 - \partial_3}$$

berechnet sich, da $g = 1499$, $\partial_1 = 951$, $\partial_2 = 243$, $\partial_3 = 33$,

$$G_K = 1281 \cdot 5.$$

Da nun der Wassergehalt beim Gewichte 1208 zu 405 bestimmt wurde, so ergibt sich der Wassergehalt beim Knickpunkt

$$W_K = (405 + 1281 \cdot 5 - 1208) : 1281 \cdot 5 = 37 \cdot 34\,\%.$$

Ein zweiter Versuch, bei welchem die Wägungen in Intervallen von zwölf Stunden vorgenommen wurden, lieferte die Zahlen:

2180 1830 1588 1446 ¦ 1406 1383 1372 1362

350 242 142 40 23 11 10

Hier ist $g = 1446$, $\partial_1 = 142$, $\partial_2 = 40$, $\partial_3 = 23$ und es berechnet sich $G_K = 1425 \cdot 7$.

Schließlich, da beim Gewichte 1362 der Glühverlust 455 *mg* betrug, ist der Wassergehalt beim Knickpunkte

$$W_K = (455 + 1425 \cdot 7 - 1362) : 1425 \cdot 7 = 36 \cdot 38\,\%.$$

Da die Berechnung der Orthokieselsäure auf 37·40% Wasser führt, so zeigt sich hier, daß die beiden Bestimmungen, nämlich 37·34 und 36·38 unter dieser Zahl bleiben. Da aus der Entwässerungskurve nur annähernde Werte zu erhalten sind, ist aus den angeführten Zahlen bloß zu entnehmen, daß die dargestellte Kieselsäure beim Trocknen sich nahezu wie Orthokieselsäure verhält, und dies läßt schließen, daß das ursprüngliche Mineral zum größten Teil aus Orthosilikaten besteht.

Die vorher aufgestellten Formeln $Si_3O_{12}Al_3Na_3$, $Si_3O_{12}Al_3K_3$, $Si_3O_{12}Al_3CaNa$ würden demnach Orthosilikaten entsprechen. Die vierte Verbindung $Si_4O_{12}Al_2K_2$ kann aber nicht auf ein solches Silikat bezogen werden, vielmehr dürfte sich dieselbe von einer Säure mit dem Verhältnis $Si : H_2$ ableiten. Versucht man mit dieser Annahme aus den früher angeführten Zahlen das hier zu erwartende Kieselsäuregemisch zu berechnen, so ergibt sich folgendes: Die ersten drei Verbindungen als Orthosilikate betrachtet, ergeben das Verhältnis von Silicium und Wasserstoff $3(x+y+z) : 12(x+y+z)$ und die letzte Verbindung $4v : 8v$, zusammen $7 \cdot 08 : 26 \cdot 72$, was auf einen Wassergehalt von 36·05% führt. Der Versuch sollte also für den Wassergehalt des Präparates beim Knickpunkte ungefähr 36% ergeben, tatsächlich wurde ein etwas höherer Betrag gefunden. Über die Kieselsäure, welche sich auf die letzte der vier Verbindungen bezieht, konnte demnach etwas Sicheres nicht ermittelt werden, doch ist es als höchst wahrscheinlich zu betrachten, daß das angenommene Verhältnis besteht, also die Verbindung $Si_4O_{12}Al_2K_2$ von der Säure $Si_2O_6H_4$ oder $Si_4O_{12}H_8$ sich ableitet.

Etwas günstiger für die Entscheidung der vorliegenden Frage scheint die Darstellung der Kieselsäure aus dem mir zur Verfügung stehenden Eläolith von Mariupol zu sein, weil hier die Menge der vierten Verbindung sich größer berechnet. Für diesen haben die Analysen von Morozewicz die Zahlen unter I und II ergeben, welche für wasserfreies Mineral gelten und mit den beigefügten Resultaten der Berechnung nach den früher aufgestellten Verhältnissen $x = 1 \cdot 70$, $y = 0 \cdot 17$, $z = 0 \cdot 08$, $v = 0 \cdot 345$ verglichen werden können.

	I	II	Ber.
SiO_2	43·98	43·85	43·83
TiO_2	0·10	0·07	—
Al_2O_3	33·37	33·12	33·09
Fe_2O_3	0·48	0·75	0·80
CaO	0·49	0·31	0·45
K_2O	5·73	5·60	5·68
Na_2O	16·03	16·27	16·15
	100·18	99·97	100

Bei der Zersetzung des Minerals II zeigte sich wiederum die Bildung einer vollkommenen Gallerte mit wenigen zarten Flocken und nach dem Trocknen und Behandeln mit Methylenblau die schwarzblaue Färbung. Es wurden zwei Proben in gleicher Weise zersetzt, die eine nach vollständiger Reinigung zur Bestimmung der Entwässerungskurve, die andere zur Ermittelung der Menge des unzersetzten Rückstandes benützt, welcher letzte, wie Morozewicz angibt, ungefähr 10% betrug. Das Präparat für die Entwässerung enthielt also außer dem Kieselsäuregemisch auch einen unzersetzten Anteil, dessen Betrag von den erhaltenen Zahlen abgezogen wurde.

Bei den Wägungen in zwölfstündigen Intervallen wurde folgende Kurve erhalten:

2695 2086 1877 1734 1593 1559 1533 1515
609 209 143 141 34 26 18

Der Knickpunkt trifft fast genau mit dem Gewichte 1593 zusammen, mithin ist:

$$G_K = 1593$$

und es berechnet sich, da der Glühverlust beim Gewichte 1515 zu 486 bestimmt wurde, der Wassergehalt beim Knickpunkte:

$$W = (486+1593-1515) : 1593 = 35\cdot 40\%.$$

Auch hier ist der so erhaltene Betrag geringer als der Wassergehalt der Orthokieselsäure von 37·40%, was auf den Einfluß der aus der 4. Verbindung entstehenden Kieselsäure

hindeutet. Wird eine Berechnung des zu erwartenden Wassergehaltes auf Grund der oben angegebenen Zahlen ausgeführt, so ergibt sich das Verhältnis von Silicium und Wasserstoff zu 7·23 : 26·16, das einen Wassergehalt von 35·084% entspricht.

Die Beobachtung hat nahezu diesen Wert ergeben und, obwohl dieselbe immer nur annähernde Resultate liefert, so kann sie doch als eine beiläufige Bestätigung der bezüglich der 4. Verbindung gemachten Annahme gelten.

Wird nunmehr der Versuch gemacht, die wahrscheinliche Konstitution der vier Verbindungen in gleicher Weise wie vorher beim Sodalith in einer Ebene darzustellen und dabei die Ähnlichkeit des Gefüges anzudeuten, so werden folgende Bilder erhalten:

$$\begin{array}{llll}
\quad /\!\!/ Si = Na_2 & \quad /\!\!/ Si = K_2 & \quad /\!\!/ Si = Ca & \quad\;\; Si \quad K \\
Al_2 = Si = Al & Al_2 = Si = Al & Al_2 = Si = Al & Al_2 = Si \quad Si \\
\quad \backslash\!\!\backslash Si \angle Na & \quad \backslash\!\!\backslash Si \angle K & \quad \backslash\!\!\backslash Si \angle Na & \quad\;\; Si \quad K \\
Si_3O_{12}Al_3Na_3 & Si_3O_{12}Al_3K_3 & Si_3O_{12}Al_3CaNa & Si_4O_{12}Al_2K_2
\end{array}$$

In den ersten drei Verbindungen erscheint ein Aluminiumatom in einer etwas anderen Bindung als die beiden anderen und dies entspricht den von Thugutt gemachten Beobachtungen,[1] denen zufolge ein Drittel des Aluminium- und Natriumgehaltes leicht aus dem Verbande tritt. Die letzte Verbindung hätte dieselbe Zusammensetzung wie der Leucit, doch ist es möglich, daß dieses Mineral eine andere Konstitution besitzt als die oben angenommene.

Die bisher nachgewiesenen Umwandlungen des Nephelins lassen sich aus der vorher angegebenen Zusammensetzung ableiten. Die gewöhnliche Veränderung des Eläoliths besteht in der Bildung von Natrolith. Das entsprechende Produkt hat die Namen Spreustein, Hydronephelit, Ranit erhalten.[2] Daß

---

[1] Jahrb. f. Min. 1910, Bd. I, 25.

[2] S. d. Lit. i. d. Mikrosk. Physiographie d. Min. von Rosenbusch und Wülfing, II (1905), 112.

dasselbe kein einfaches Mineral, sondern ein Gemenge von Natrolith, Hydrargillit und Diaspor ist, hat Thugutt durch sorgfältige Untersuchungen nachgewiesen. Wird von der vierten der oben angenommenen Verbindungen abgesehen, so ist die Ableitung dieselbe wie beim Sodalith. Unter der Voraussetzung, daß nur Hydrargillit als Nebenprodukt erscheint, würde das Schema sein:

$$Al_2 \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup Si = Na_2 \\ = Si = Al \\ \diagdown\!\!\diagdown Si \angle Na \end{array} \qquad Al_2 \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup Si = Na_2 \\ = Si = H_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown Si = H_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} H_2 = Al \\ H \diagup \end{array}$$

Eläolith Natrolith Hydrargillit

Eine andere Art der Umwandlung ist jene in Sodalith. Dieselbe ist von Blum, Strüver[1] und Ussing[2] beschrieben und darf als sicher nachgewiesen betrachtet werden, obgleich der Sodalith in vielen Fällen als Einschluß und nicht als epigenetisches Produkt erscheint. Wird eine solche Bildung, welche auch durch die Versuche von Lemberg als möglich erkannt wurde, angenommen, so ist dieselbe durch den Vergleich mit den beim Sodalith erwähnten Verbindungen auch leicht verständlich. Mit dem Sodalith erscheint bisweilen auch Analcim als Neubildung, doch zeigt sich nach Brögger ein Bild, das mehr einer Verdrängung entspricht,[3] weil die Pseudomorphose nicht einen Übergang zwischen dem Eläolith und der Neubildung darstellt, sondern eine scharfe Abgrenzung darbietet. Trotzdem dürfte der Analcim aus der Substanz des Eläoliths gebildet sein. In der Tat läßt sich aus der vierten der angenommenen Verbindungen die Zusammensetzung des Analcims ableiten. In dem Eläolith von Fredriksvärn, der besonders reich an dieser Verbindung ist, beträgt dieselbe 20·7%, woraus in bezug auf das ursprüngliche Mineral berechnet, 22·6% Analcim entstehen können. Demgemäß würde eine aus Eläolith entstehende Pseudomorphose Hohlräume

---

1 Atti acad. Torino, 7, p. 329.

2 S. d. Litt. i. d. Mikrosk. Physiographie v. Rosenbusch u. Wülfing, II (1905), 112.

3 Zeitschr. f. Kryst., *16* (1890), 224.

zeigen, die allenfalls mit dem aus der ersten Verbindung gebildeten Sodalith gefüllt wären. Dies entspricht auch beiläufig der von Brögger beschriebenen Pseudomorphose. Die chemische Konstitution des Analcims $Si_4O_{14}Al_2Na_2H_4$ läßt sich nach dem von Baschieri erhaltenen Resultate[1] einigermaßen erraten, nachdem er beim Knickpunkte eine Säure $Si_4O_{12}H_8$ angezeigt fand. Dem Analcim würde nämlich eine Struktur $Si_4O_{12}(AlOH)_2Na_2H_2$ zugesprochen werden und es würde der Vorgang anschaulich gemacht durch die Bilder:

```
       Si   K                    Si — Na
     // |  \ :                 /  |  \
Al2 = Si    Si       (H—Al)2 = Si    Si = H2
     \\ |  / :                 \  |  /
       Si   K                    Si — Na

  4. Verb. d. Nephelins            Analcim
```

Eine umstrittene Frage ist die nach der Bildung von Muscovit aus Nephelin. Brögger hält eine solche für wahrscheinlich, ebenso Thugutt. Auch wenn dieselbe mit Sicherheit nachgewiesen wäre, ließe sich doch Genaueres über den Vorgang nicht angeben, weil die chemische Konstitution des Muscovits bis jetzt gänzlich unbekannt ist. Dieselbe wäre aber gewiß nicht so einfach zu denken, als es beim Vergleich der empirischen Formeln $Si_3O_{12}Al_3Na_3$ und $Si_3O_{12}Al_3KH_2$ scheinen könnte.

Es ist von großem Interesse, die chemische Zusammensetzung des Nephelins durch eine Synthese kontrolliert zu sehen, doch sind die Versuche von Fouqué und Lévy sowie jene von Hautefeuille, Bourgeois, Doelter nicht ausreichend, um zu beweisen, daß es gelungen sei, eine Verbindung von den Eigenschaften dieses Minerals künstlich darzustellen. Ein bedeutender Fortschritt wurde durch C. und G. Friedel erzielt,[2] welche durch Erhitzen von Muscovit mit Kalium- oder Natriumcarbonat und Wasser bei ungefähr 500° ein krystallinisches Produkt erhielten, dessen chemische und

---

[1] Atti della soc. Toscana d. sc. nat. Memorie, B. 24 (1908).

[2] Bull. soc. min., *13* (1890), 129.

physikalische Eigenschaften denen des Nephelins ähnlich sind. Die Analyse des einen Präparates, die mit 0·431 *g* ausgeführt wurde, gab im Mittel die Zahlen unter I, während jene unter II die vorher unter Vesuv 1 benutzten Resultate anführen, nachdem statt der kleinen Menge Eisenoxyd das Äquivalent Aluminiumoxyd und statt der geringen Quantität Calcium das Äquivalent Natrium eingesetzt worden:

	I	II
SiO_2 =	41·56	42·53
Al_2O_3 =	34·07	34·11
Na_2O =	16·55	17·36
K_2O =	7·42	5·82

Daraus geht die Ähnlichkeit des Kunstproduktes mit Nephelin hervor, wenngleich sich Unterschiede im Silicium und Kaliumgehalt ergeben. Von Wichtigkeit ist aber die Beobachtung, daß nach dem Zusammenfügen von Muscovit und Natriumcarbonat Krystalle mit 16·5% Na_2O und 7·4% K_2O und nach Zusammenfügen von Muscovit und Kaliumcarbonat Krystalle mit 13·2% Na_2O und 9·6% K_2O erhalten wurden. Der Natriumgehalt der letzteren Krystalle wurde von der geringen Menge von Natrium im Muscovit abgeleitet. Sonach haben sich auch unter den für die Nephelinbildung ungünstigen Umständen Krystalle mit vorwiegendem Na-Gehalte und relativ geringem K-Gehalte gebildet. Damit ist aber gezeigt, daß für das Zustandekommen von Nephelin beide Alkalien erforderlich sind, und daß speziell ein Kaliumgehalt für die Bildung von Nephelin Bedingung ist. Dies wird in entgegengesetzter Weise durch mehrere Versuche bestätigt. Brögger und Bäckström[1] erhielten durch Zusammenschmelzen von Kaolin und Soda ein Produkt von der Zusammensetzung $Si_nO_{4n}Al_nNa_n$, das isotrope Körner bildete, Thugutt erzeugte auf ähnlichem Wege ein ebenso zusammengesetztes Präparat,[2] welches er Natronanorthit nannte und das doppeltbrechende Körner zeigte, die vermöge ihrer polysynthetischen Zwillingsbildung an einen

---

[1] Zeitschr. f. Kryst., *18* (1891), 242.

[2] Jahrb. f. Min. Beilagebd., 9 (1894—1895), p. 554.

Plagioklas erinnern. In letzter Zeit hat Allen durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in jenem Verhältnis ein körniges Produkt erhalten, welches nach den Beobachtungen von Washington und Wright[1] die gleiche Struktur darbietet. In allen diesen drei Fällen ist bei Abwesenheit von Kalium keine Ähnlichkeit mit Nephelin wahrgenommen worden. Würde für die hier erhaltenen Präparate die Formel $Si_3O_{12}Al_3Na_3$ angenommen, so wären diese Versuche eine Bestätigung dafür, daß dieses Silikat allein keinen Nephelin bildet. Die Frage, warum der Kaliumgehalt für Nephelin wesentlich ist und doch nur bis zu einer bestimmten Grenze von ungefähr 6% steigt, ist bisher nicht erörtert worden. Morozewicz hat dieselbe beantwortet durch die Annahme einer bestimmten Natriumverbindung, die sich an eine Kaliumverbindung von steigendem Siliciumgehalt anfügt, jedoch war er genötigt, zwei verschiedene Typen aufzustellen. Bei der von mir entwickelten Hypothese isomorpher Mischungen stellt sich die Sache so dar, daß zwei Kaliumverbindungen in die Mischung treten, jedoch immer in relativ geringem Betrage, daher in der Mischungsreihe die kaliumreichen Glieder fehlen, wonach das herrschende Silikat $Si_3O_{12}Al_3Na_3$ nicht befähigt wäre, mit einer größeren Menge der Kaliumverbindungen zusammen zu krystallisieren. Um die vorliegende Frage zu lösen, erscheint es erforderlich, zu untersuchen, ob zwischen der herrschenden Verbindung und den in geringer Menge vorhandenen Ca- und K-Verbindungen ein bestimmtes Verhältnis besteht. Um dies zu prüfen, greife ich auf die frühere Bezeichnung zurück, auf das Verhältnis von x und der Summe $y+z+v$. Hier zeigt sich aber ein merklicher Unterschied zwischen dem frei auskrystallisierenden Nephelin vom Vesuv gegenüber dem im Gestein enthaltenen Nephelin und dem Eläolith, daher dieselben getrennt zu betrachten sind.

Die Analysen des vesuvischen Nephelins ergeben folgendes:

$x : (y+z+v)$ in 1. = 1·51 : 0·78 = 1·94 : 1
» 2. = 1·53 : 0·78 = 1·96 : 1
» 3. = 1·54 : 0·78 = 1·98 : 1
» 4. = 1·54 : 0·77 = 2·00 : 1

[1] American. Journ., *29* (1910), 56.

Demnach existiert hier ein Verhältnis, welches sich dem von 2 : 1 so sehr nähert, daß dieses als richtig angenommen werden darf und wonach eine Mischung von drei Verbindungen vorhanden wäre, nämlich:

$$y\ (2\ Si_3O_{12}Al_3Na_3 + Si_3O_{12}Al_3K_3)$$
$$z\ (2\ Si_3O_{12}Al_3Na_3 + Si_3O_{12}Al_3CaNa)$$
$$v\ (2\ Si_3O_{12}Al_3Na_3 + Si_4O_{12}Al_2K_2)$$

Werden die Analysen daraufhin berechnet, so ergibt sich für

		y	z	v
1.	das Verhältnis	$y = 0·29$,	$z = 0·30$,	$v = 0·175$
2.	» »	0·141	0·37	0·26
3.	» »	0·10	0·32	0·353
4.	» »	0·08	0·30	0·39

und dementsprechend folgen die Zahlen für

	Si	Al	Ca	K	Na	
1	7·06	6·71	0·30	1·22	4·89	ber.
	7·04	*6·68*	*0·33*	*1·23*	*4·87.*	beob.
2	7·20	6·68	0·37	0·94	5·00	ber.
	7·18	*6·67*	*0·36*	*0·92*	*5·04*	beob.
3	7·31	6·60	0·32	1·01	4·96	ber.
	7·30	*6·61*	*0·33*	*1·00*	*4·97*	beob.
4	7·32	6·54	0·30	1·02	4·92	ber.
	7·29	*6·51*	*0·33*	*1·01*	*5·15*	beob.

Die Übereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung ist eine vollkommene, denn die Differenz beträgt im höchsten Falle nicht mehr, als der mögliche Fehler der Bestimmung ausmacht, nur in der letzten Zahl, die sich auf Natron in der Analyse von Rauff bezieht, erscheint ein größerer Unterschied, nämlich 0·7 Gewichtsprozente, was auf die Anwendung der älteren analytischen Methoden zurückgeführt werden kann.

Die Analysen des vesuvischen Nephelins lassen demnach die Existenz von Molekularverbindungen vermuten und dies erinnert an die Wahrnehmung bei der Sodalithgruppe. Dort hat sich gezeigt, daß die Zusammensetzung in der Weise aufgefaßt werden kann, daß das Silikat $Si_3O_{12}Al_3Na_3$ mit Chloriden und Sulfaten Molekularverbindungen eingeht. Hier wären es keine

total verschiedenen Verbindungen, sondern ziemlich ähnliche Silikate, mit welchen sich jene herrschende Verbindung vereinigt.

Die im Gestein vorkommenden Nepheline und die Eläolithe unterscheiden sich von den zuvor besprochenen Krystallen durch ein anderes Verhältnis der herrschenden Verbindung mit den übrigen. Die Zahlen für $x:(y+z+v)$ sind

5. Katzenb. . . .	1·62 : 0·67	= 2·42 : 1
6. Mariup.	1·70 : 0·595	= 2·86 : 1
7. Mariup. 3. . .	1·70 : 0·59	= 2·88 : 1
8. Mias M.	1·75 : 0·543	= 3·28 : 1
9. Mias Sch. . . .	1·70 : 0·61	= 2·79 : 1
10. Kangerd. . . .	1·61 : 0·65	= 2·48 : 1
11. Loven	1·68 : 0·63	= 2·67 : 1
12. Fredriksv. . .	1·80 : 0·64	= 2·81 : 1
12*a*. Fredriksv. .	1·67 : 0·64	= 2·61 : 1
13. Dungan.	1·80 : 0·51	= 3·53 : 1
14. Salem	1·69 : 0·61	= 2·77 : 1

Das berechnete Verhältnis übersteigt hier durchwegs 2 : 1, was darauf schließen läßt, daß es eine höher liegende Grenze, etwa 4 : 1 gibt.

Aus diesem Vergleiche kann man entnehmen, daß der Eläolith von dem vesuvischen Nephelin durch einen Überschuß des Natrium-Aluminiumsilikates sich unterscheidet.

Von dem frei auskrystallisierten Nephelin ist nur das Vorkommen am Vesuv genauer untersucht, während zahlreiche verschiedene Vorkommen des Eläoliths analysiert sind. Dadurch erscheint es einigermaßen fraglich, ob der hier gefundene Unterschied als allgemein gültig zu betrachten sei. Wenn ein solcher besteht, so wäre zu erwarten, daß er sich auch in den physikalischen Eigenschaften ausspreche. Ob in krystallographischer Beziehung eine Differenz anzunehmen sei, läßt sich bei der ungünstigen Oberflächenbeschaffenheit der Eläolithkrystalle nicht entscheiden. In dem optischen Verhalten ist keine erhebliche Verschiedenheit beobachtet worden. Die Bildungsweise der beiden ist allerdings nicht als die gleiche zu betrachten und Rosenbusch bezeichnet einen hier bemerk-

lichen Unterschied damit, daß er sagt,[1] der Nephelin der Gesteine verhalte sich zum Eläolith wie der Sanidin zum Orthoklas. Auf den vesuvischen Nephelin und den Eläolith bezogen, würde dies lauten wie der Eisspat zum Orthoklas.

Im ganzen spricht nichts Tatsächliches dafür, eine wesentliche Verschiedenheit anzunehmen, vielmehr erscheint es gerechtfertigt, im Eläolith eine isomorphe Mischung von gleicher Art wie im Nephelin zu sehen. Demnach bliebe nur zu entscheiden, wie dementsprechend der Gehalt an Natrium-Aluminiumsilikat aufzufassen sei.

Zuerst wurde die Zusammensetzung des Nephelins und des Eläoliths als eine isomorphe Mischung der Silikate: $Si_3O_{12}Al_3Na_3$, $Si_3O_{12}Al_3K_3$, $Si_3O_{12}Al_3CaNa$ und $Si_4O_{12}Al_2K_2$ berechnet im Verhältnis von $x:y:z:v$. Als aber für den vesuvischen Nephelin ein bestimmtes Verhältnis des ersten Silikates zu den übrigen sich herausstellte, wurde für diesen eine isomorphe Mischung von

$$2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 \,.\, Si_3O_{12}Al_3K_3 = Si_9O_{36}Al_9K_3Na_6$$
$$2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 \,.\, Si_3O_{12}Al_3CaNa = Si_9O_{36}Al_9CaNa_7$$
$$2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 \,.\, Si_4O_{12}Al_2K_2 = Si_{10}O_{36}Al_8K_2Na_6$$

angenommen mit dem Verhältnis $y:z:v$, welche Variabeln jetzt dieselben Werte behalten wie vorhin. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß in dem Falle, als eine größere Menge jenes Silikates, dessen empirische Formel SiO_4AlNa ist, in der Mischung erscheint, dieselbe einer Verbindung entspreche, welche bezüglich der Höhe der Zusammensetzung den im Nephelin erkannten Verbindungen gleichkommt; dies wäre ein Multiplum der letztgenannten Formel, und zwar:

$$2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 \,.\, Si_3O_{12}Al_3Na_3 = Si_9O_{36}Al_9Na_9$$

mit dem Faktor x', der Betrag des letzteren ergibt sich aus:

$$x' = \frac{x-2\,(y+z+v)}{3},$$

[1] Mikroskop. Physiographie der Min. von Rosenbusch und Wülfing. Spezieller Teil (1905), p. 111.

während y, z, v mit denselben Werten erscheinen wie früher. Einige Beispiele werden genügen zu zeigen, wie sich unter diesem Gesichtspunkte die Zusammensetzung ausdrücken läßt.

Für den vesuvischen Nephelin ist $x' = 0$, während für die Analysen

	x'	y	z	v
des Nephelins vom Katzenbuckel	0·09	0·13	0·15	0·39
des Eläoliths 7 v. Mariupol	0·173	0·20	0·05	0·34
des Eläoliths 8 v. Mias	0·221	0·283	0·06	0·20
des Eläoliths 13 v. Dunganton	0·26	0·18	0·03	0·30

sich ergeben. Die danach berechneten Zahlen sind identisch mit den früher angeführten. Es mag noch wiederholt werden, daß die Werte für y und z bisweilen sehr klein werden, woraus zu schließen ist, daß die entsprechenden Verbindungen im Eläolith nicht wesentlich sind.

Um noch auf die von Morozewicz aufgestellte Reihe zurückzukommen, sei bemerkt, daß das Anfangs- und Endglied derselben sich wie folgt berechnen:

$$Si_{11}O_{42}Al_{10}Na_8K_2 \text{ aus } x = 16, y = 2, v = 3,$$
$$Si_{14}O_{54}Al_{13}Na_{11}K_2 \text{ aus } x = 22, y = 2, v = 3,$$

das Glied außer der Reihe:

$$Si_{23}O_{90}Al_{22}Na_{18}K_4 \text{ aus } x = 12, y = 2, v = 1.$$

Hier beziehen sich x, y, v wieder auf die Verbindungen $Si_3O_{12}Al_3Na_3$, $Si_3O_{12}Al_3K_3$, $Si_4O_{12}Al_2K_2$, während z, welches die Verbindung $Si_3O_{12}Al_3CaNa$ betrifft, hier nicht zum Ausdruck kommt, sondern in x inbegriffen ist, weil Morozewicz die Calciumverbindung mit der Natriumverbindung vereinigte.

Mikrosommit und Cancrinit.

Die Resultate der bisher ausgeführten Analysen lassen erkennen, daß diese Minerale zum Teil aus ähnlichen Verbindungen bestehen wie die vorher angeführten und daß dieselben auch als Molekularverbindungen eines herrschenden Silikates mit anderen Salzen betrachtet werden können. Letztere sind im Mikrosommit dieselben wie in der Sodalithgruppe,

außerdem ist auch ein Carbonat vorhanden. Im Cancrinit sind es Carbonate, wozu noch ein Gehalt an Wasser kommt, der, wie es scheint, zum Teil zur ursprünglichen Verbindung gehört. Bevor nicht genauere Analysen, die beim Cancrinit auch auf etwa beigemengte sekundäre Bildungen Rücksicht nehmen, vorliegen, läßt sich meiner Ansicht nach auf die Konstitution der enthaltenen Verbindungen kein sicherer Schluß ziehen.

Übersicht.

Die Minerale der Sodalithgruppe zeigen das Verhalten der Orthosilikate. Ihrer Zusammensetzung nach erscheinen sie als Verbindungen des Silikats $Si_3O_{12}Al_3Na_3$ mit NaCl, Na_2SO_4, $CaSO_4$ und wahrscheinlich mit Na_2S_3. Die Bindung der beiden verschiedenartigen Stoffe wird nach der einen Ansicht durch eine Valenz des einen Aluminiumatoms herbeigeführt, nach der anderen Annahme sind es Nebenvalenzen, durch welche das Silikat mit den letztgenannten Salzen vereinigt ist. Diese Ansicht, welche Molekularverbindungen annimmt, wird bevorzugt, weil sie auch zur Erklärung der Zusammensetzung der folgenden Gruppe dienlich ist.

Nephelin und Eläolith verhalten sich zum größten Teil ihrer Substanz wie Orthosilikate. Die herrschende Verbindung ist wiederum das Silikat $Si_3O_{12}Al_3Na_3$, welchem die entsprechend analoge Kalium- und die isomorphe Calciumverbindung beigemischt sind. Dazu kommt aber noch eine Kaliumverbindung von etwas höherem Siliciumgehalt, für welche sich aus den Analysen mit größter Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung $Si_4O_{12}Al_2K_2$ berechnet.

Für den frei auskrystallisierten Nephelin vom Vesuv ergibt sich eine isomorphe Mischung von drei Molekularverbindungen:

$$2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 . Si_3O_{12}Al_3K_3 = Si_9O_{36}Al_9Na_6K_3$$
$$2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 . Si_3O_{12}Al_3CaNa = Si_9O_{36}Al_9Na_7Ca$$
$$2\,Si_3O_{12}Al_3Na_3 . Si_4O_{12}Al_2K_2 = Si_{10}O_{36}Al_8Na_6K_2.$$

Für die im Gestein vorkommenden Nepheline liegt bloß eine brauchbare Analyse vor, die auf einen etwas größeren Na-Gehalt führt, als die obigen Formeln erfordern.

Die Analysen sämtlicher Eläolithe geben einen bedeutenden Überschuß des Na-haltigen Silikates an, daher für die Eläolithe noch die den vorigen entsprechende Molekularverbindung

$$2\, Si_3O_{12}Al_3Na_3 \,.\, Si_3O_{12}Al_3Na_3 = Si_9O_{36}Al_9Na_9$$

als isomorph beigemischt angenommen wird. Zugleich zeigte sich, daß die zuerst genannte kaliumhaltige, ferner die folgende calciumhaltige Verbindung im Eläolith nicht wesentlich sind.

Die Umwandlungserscheinungen sowohl in der Sodalith- als in der Nephelingruppe stehen im Einklang mit der Annahme obiger Verbindungen.

Die Zusammensetzung der ferneren Glieder der Nephelingruppe: Mikrosommit und Cancrinit kann erst durch fernere genauere Untersuchungen aufgeklärt werden.

Zum Schlusse beehre ich mich, sowohl den früher Genannten als den Herren Hofrat E. Ludwig, Professor F. Becke und Dr. A. Himmelbauer für die Förderung meiner Arbeit wärmstens zu danken.